

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. БІОТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 548.736:546.562:541.49

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент
БРЕЖЕ А.Р., студент

Днепродзержинский государственный технический университет

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II)
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Введение. Получены комплексные соединения меди (II) с алифатическими аминами в неводных растворителях [1]. Комплексы изучены методами электронной и ИК-спектроскопии, установлен их состав. Изучение термической устойчивости комплексных соединений меди (II) с алифатическими аминами даст дополнительные сведения о строении полученных соединений.

Постановка задачи. Термическое разложение комплексных соединений меди (II) с аминами связано с расщеплением координационной связи металл-лиганд, а поэтому температуры разложения могут быть использованы для характеристики прочности этой связи и факторов, влияющих на величину энергии связи.

На величину температур разложения комплексов оказывают влияние природа лиганда, комплексообразователя, электроотрицательность и поляризующие свойства последнего [2], стерические эффекты и природа катионов металла [3].

Синтезированы комплексы хлорида и нитрата меди (II) с алифатическими аминами, пиридином и его замещенными из этилового спирта сливанием растворов меди (II) и лигандов в молекулярных соотношениях 1:2.

Задачей данной работы является определение состава и предполагаемого строения полученных комплексных соединений меди (II) с алифатическими аминами.

Результаты работы. Содержание азота определяли методом Кьюльдаля и Дюма [4], углерода и водорода – полумикрометодами [5], хлора при сжигании – по Шенигеру [6]. В табл.1 представлены результаты элементарного анализа полученных соединений.

Таблица 1 – Результаты элементарного анализа комплексных соединений хлорида меди (II) с алифатическими аминами

Комплекс	N		C		Cl		H	
	теор	эксп	теор	эксп	теор	эксп	теор	эксп
$\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	8,03	8,25	48,21	48,03	20,33	22,12	5,16	5,43
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]_2$	5,29	5,46	63,57	63,24	13,4	13,02	5,67	5,07
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}]_2$	3,95	3,52	71,12	69,95	9,99	9,44	5,92	5,34
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_2$	9,98	9,48	34,25	34,02	25,27	25,13	7,84	7,42
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2$	9,97	9,65	34,23	34,63	25,26	25,17	7,84	7,56
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$	7,13	7,25	48,91	48,72	18,04	18,31	9,67	9,52
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]_2$	5,54	5,14	57,08	57,42	14,03	14,52	10,69	10,29
$\text{CuCl}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]$	6,24	6,37	53,49	53,61	15,79	15,49	10,24	10,05
$\text{CuCl}_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N})_2$	11,27	11,35	28,99	28,75	28,57	28,34	5,63	5,21
$\text{CuCl}_2[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3]$	6,86	6,49	52,93	52,44	17,36	17,01	7,34	7,65
$\text{CuCl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]$	9,07	9,57	38,93	38,77	22,98	22,08	8,43	8,02
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$	9,97	9,65	34,23	34,13	25,26	25,41	7,84	7,65
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2$	8,31	8,13	42,79	42,21	21,05	21,14	8,9	8,15
$\text{CuCl}_2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2$	6,92	6,72	53,43	53,62	17,52	17,48	6,43	6,25

Термогравиметрическим методом на дериватографе Паулик-Эрдей были исследованы комплексы CuCl_2L_2 и CuCl_2L , где L – моно-, ди- и тризамещенные алифатиче-

ские амины. Скорость нагревания составляла 5 град/мин, образцы нагревали до 1000°C. Платиновые «тарелочки», позволяющие наносить вещество тонким слоем, облегчая диффузию газообразных продуктов разложения через слой исследуемого вещества [6], использовали в качестве держателей образца. Навески веществ не превышали 200 мг. В качестве эталона применяли Al_2O_3 особой чистоты, прокаленный при 1000°C. Атмосфера – воздух.

На рис.1-9 представлены дериватограммы комплексов хлорида меди (II) с алифатическими аминами.

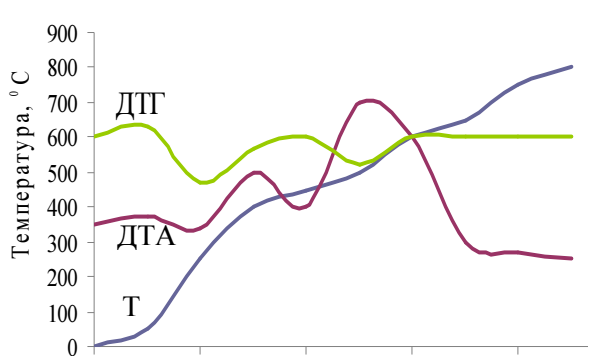


Рисунок 1 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$

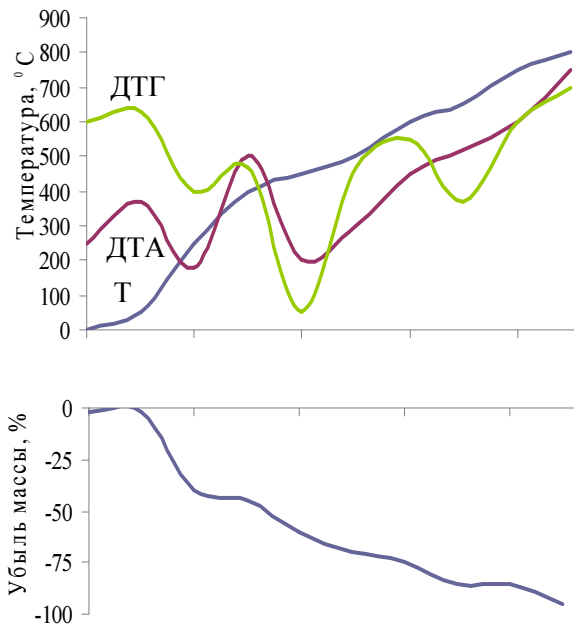


Рисунок 2 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$

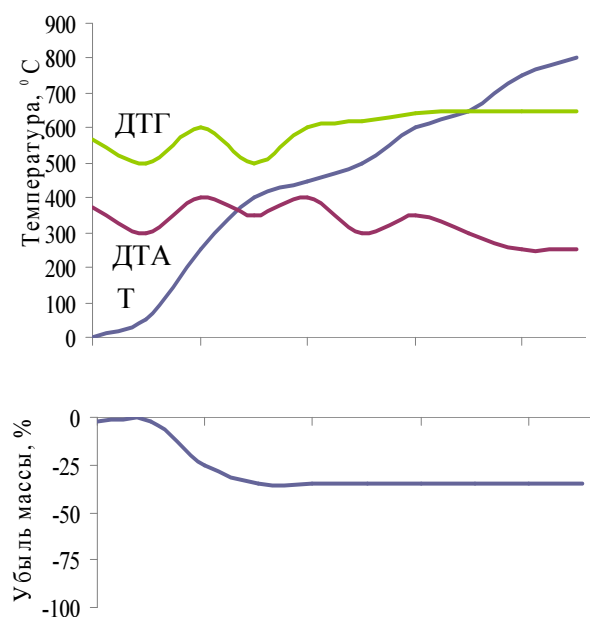


Рисунок 3 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{трет.-}\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2$

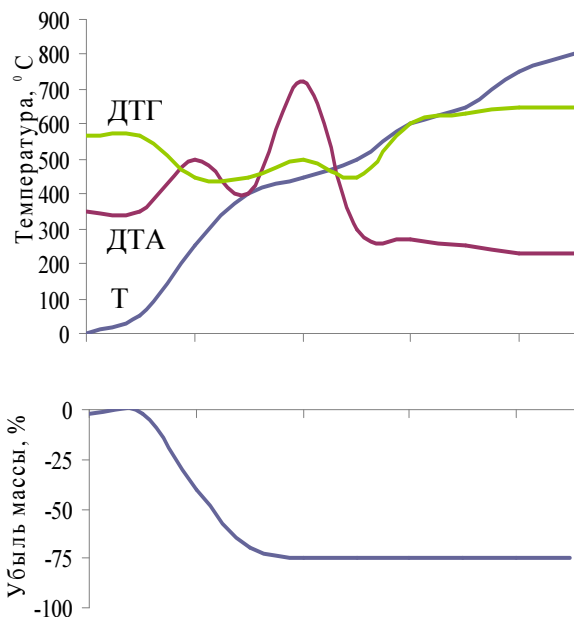


Рисунок 4 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$

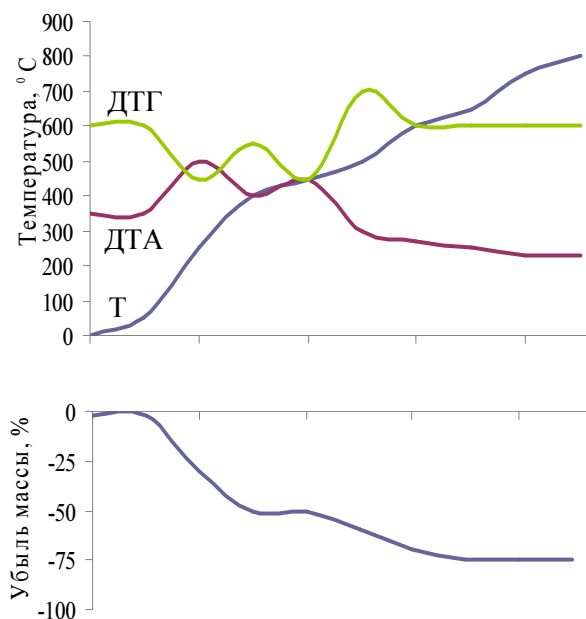


Рисунок 5 – Дериватограма комплексу $\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2$

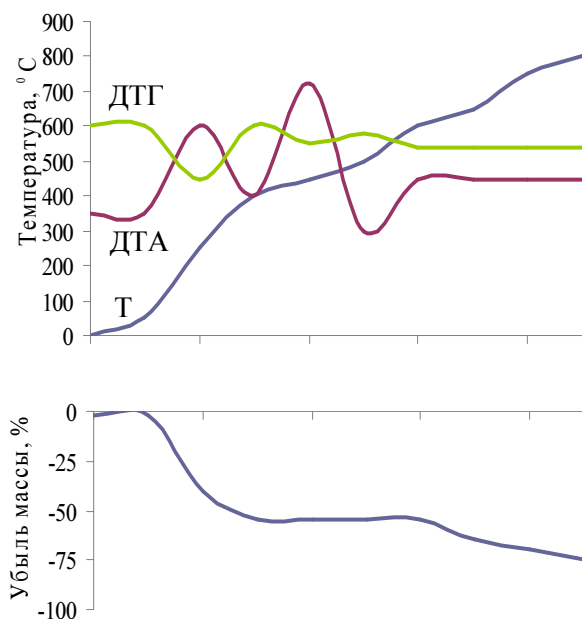


Рисунок 6 – Дериватограма комплексу $\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$

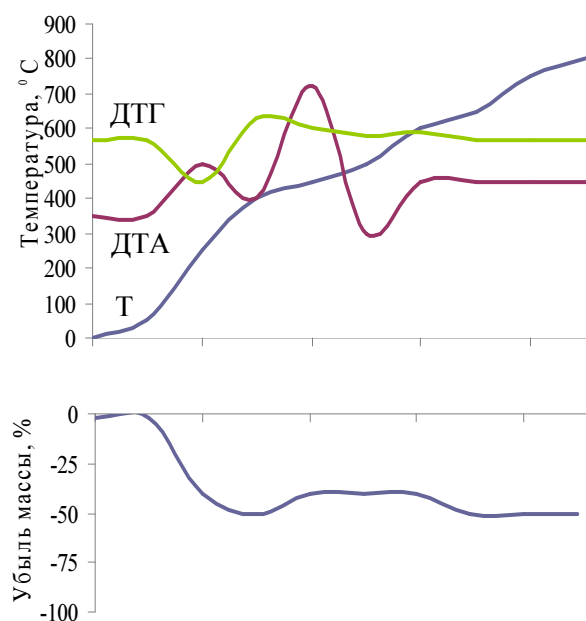


Рисунок 7 – Дериватограма комплексу $\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$

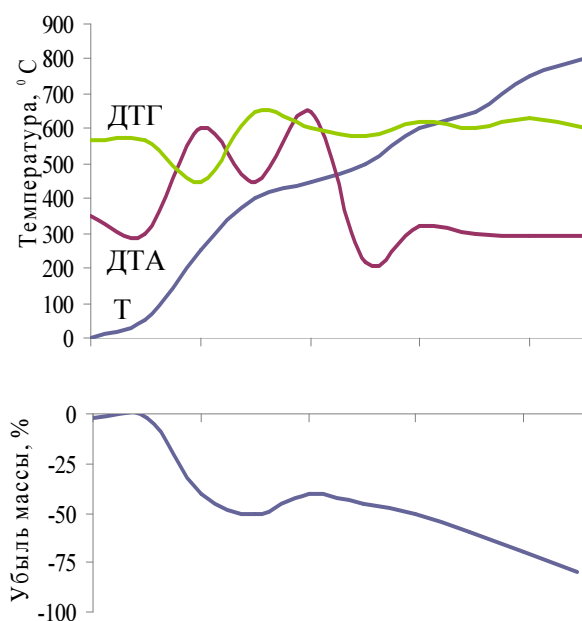
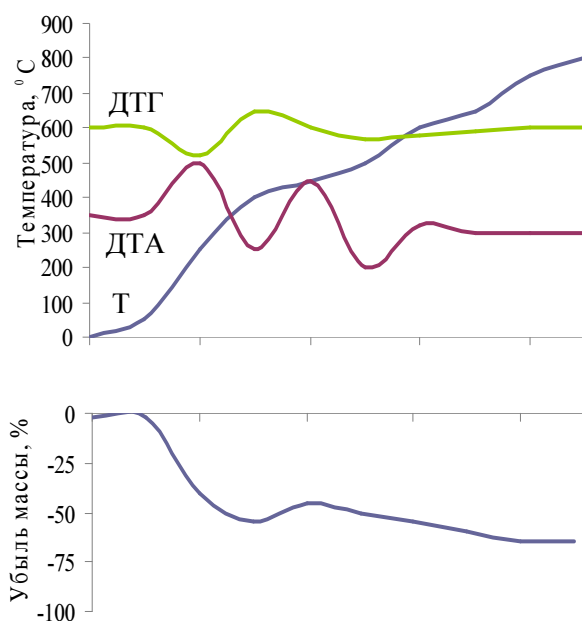


Рисунок 8 – Дериватограма комплексу $\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$

Данные термогравиметрического анализа кристаллических комплексов, полученные нами, показывают, что при нагревании процесс разрыва координационной связи для первичных и вторичных алифатических аминов происходит ступенчато, а для третичных аминов – в одну ступень. Обнаруженные суммарные термические эффекты согласуются с составом комплексов.

Рисунок 9 – Дериватограмма комплекса $\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$

В табл.2 приведены теплоты термической диссоциации комплексов хлорида меди с алифатическими аминами, относящиеся к процессам их разложения.

Таблица 2 – Результаты термогравиметрического анализа комплексов хлорида меди (II) с алифатическими аминами

Комплекс	Условия анализа			Убыль массы, %		-ΔH, кДж/моль
	мг	ДТА	ДТГ	найдено	вычислено	
$\text{CuCl}_2[\text{nCH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$	200	1/10	1/5	39,5 47,5	35,0 53,9	129,68
$\text{CuCl}_2(\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$	257	1/5	1/3	14,0 29,4 50,0	14,1	125,84
$\text{CuCl}_2(\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2$	81	1/10	1/5	25,0 50,0	26,1 52,1	134,30
$\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	122	1/10	1/5	34,4 64,8	30,7 61,5	128,94
$\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	89	1/10	1/5	27,0 52,0	22,9 46,0	125,69
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$	200	1/10	1/5	15,0 40,5	17,4 52,2	93,18
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$	159	1/10	1/5	24,1 61,3	27,5 65,8	79,14
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	199	1/10	1/5	58,3	57,9	40,29
$\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$	199	1/10	1/5	50,5	48,0	31,40

Судя по данным теплот термического разложения комплексов меди с третичными аминами и теплот отщепления одного моля лигандов у комплексов меди с первичными аминами, следует отметить, что термическая устойчивость комплексов падает с увеличением пространственных факторов аминов. Это согласуется с устойчивостью комплексов меди (II) с первичными и третичными аминами в растворах. Следует отметить, что температуры разложения комплексов хлорида меди (II) с бензил- и аллилами

несколько выше, чем следовало бы ожидать по их силе оснований в бензиловом спирте, что, по-видимому, связано с существованием определенной доли π – дативного взаимодействия, увеличивающего прочность связи лиганда с металлом. Это согласуется с данными по устойчивости комплексов в бензиловом спирте.

Для комплексов меди (II) с первичными аминами наблюдается корреляция между pK_n комплексов в бензиловом спирте и их теплотами разложения.

Выводы. Термическая диссоциация комплексов меди (II) с первичными аминами, в основном, протекает в две стадии. На первой происходит отщепление одной молекулы лиганда, на второй стадии – второй молекулы. Со вторичными аминами процесс несколько отличается от термического разложения комплексов с первичными аминами. Наблюдается дробное отщепление лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипова-Каратаева И.И. Исследование комплексов в растворах с помощью спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях / Антипова-Каратаева И.И. // В кн.: Современные методы анализа. Методы исследования химического состава и строения вещества. – М.: Наука, 1965. – С.107-122.
2. Сергеева В.Ф. Спектрофотометрическое изучение растворов хлорной меди / Сергеева В.Ф., Дементьев В.С. // Журнал неорганической химии. – 1960. – №7, т.5. – С.1601-1604.
3. Калиниченко Л.Т. Исследование комплексообразования хлорида и нитрата меди (II) с пиридином и его производными: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.01 / Калиниченко Л.Т. – Днепропетровск, 1979. – 227с.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Климова В.А. – М.: Химия, 1975. – 224с.
5. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Гофман Д.И. – М.: Химия, 1966. – 1111с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. Ч. 1 / Шарло Г. – 2-е изд., испрл. и доп. – М.: Химия, 1969. – 667с.

Поступила в редколлегию 05.06.2013.

УДК 681.3:65.014.1

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
РАДЧЕНКО О.С., бакалавр
СТАСЮК Ю.О., бакалавр

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДИКИ ВИДІЛЕННЯ РОСЛИННОГО ФЕРМЕНТУ ПЕРОКСИДАЗИ З МЕТОЮ СТВОРЕННЯ КОНТРОЛЬНО-ВИМІРЮВАЛЬНОГО ПРИЛАДУ (БІОСЕНСОРУ)

Вступ. Відомо, що ферменти – це біологічні каталізатори, що володіють яскраво вираженою здатністю вибірково каталізувати багато хімічних перетворень як в живій клітині, так і поза організмом. Перша згадка про аналітичні пристрої на основі ферментів з'явилася порівняно нещодавно, в 60-х роках нашого століття. Потім у побут увійшло поняття "біосенсиори" або "біочип".

Властивості ферментів давно привертали увагу дослідників, у тому числі і аналітиків, але практичному застосуванню ферментів, наприклад, для аналітичних цілей перешкоджали насамперед мала доступність чистих ферментів, нестійкість у часі їх роз-